

BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-196052

(43)Date of publication of application : 19.07.2001

(51)Int.Cl.

H01M 4/02

H01M 4/38

H01M 4/62

H01M 10/40

(21)Application number : 2000-006341

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 12.01.2000

(72)Inventor : TANIZAKI HIROAKI

IMOTO HIROSHI

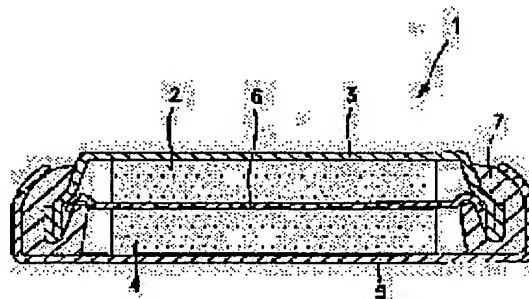
KOMARU TOKUO

(54) NEGATIVE ELECTRODE AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To restrict deterioration in charging/discharging cycles and achieve a high capacity and a long life.

SOLUTION: This battery comprises a positive electrode containing a lithium composite oxide, a negative electrode containing a metal capable of forming an alloy with lithium or its alloy and fiber carbon or carbon black and a nonaqueous electrolyte laid between the positive electrode and the negative electrode.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-196052

(P2001-196052A)

(43) 公開日 平成13年7月19日 (2001.7.19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 M	4/02	H 0 1 M	D 5 H 0 0 3
	4/38		Z 5 H 0 1 4
	4/62		Z 5 H 0 2 9
	10/40		Z

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-6341 (P2000-6341)

(22) 出願日 平成12年1月12日 (2000.1.12)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 谷崎 博章

福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1 株式会社ソニー・エナジー・テック
内

(72) 発明者 井本 浩

福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1 株式会社ソニー・エナジー・テック
内

(74) 代理人 100067736

弁理士 小池 晃 (外2名)

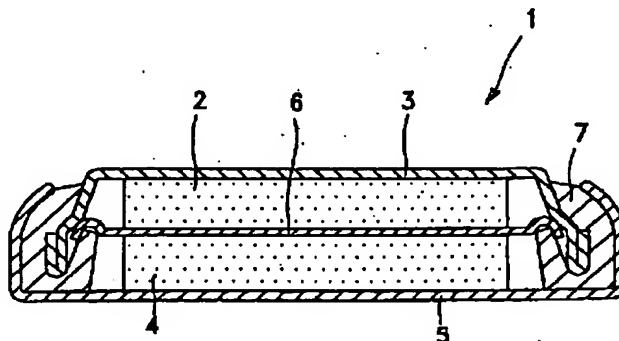
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 負極及び非水電解質電池

(57) 【要約】

【課題】 充放電サイクル劣化を抑制し、高容量、高寿命を実現する。

【解決手段】 リチウム複合酸化物を含有する正極と、リチウムと合金を形成可能な金属又は当該金属の合金と繊維状炭素又はカーボンブラックとを含有する負極と、正極と負極との間に介在される非水電解質とを備える。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムと合金を形成可能な金属又は当該金属の合金と、繊維状炭素又はカーボンブラックとを含有する負極活物質層を有することを特徴とする負極。

【請求項2】 上記負極活物質層は、上記繊維状炭素を0.2重量%以上、10重量%以下の範囲で含有することを特徴とする請求項1記載の負極。

【請求項3】 上記負極活物質層は、上記カーボンブラックを0.5重量%以上、10重量%以下の範囲で含有することを特徴とする請求項1記載の負極。

【請求項4】 1つ以上の非金属元素を含む、炭素以外の4B族化合物と、繊維状炭素又はカーボンブラックとを含有する負極活物質層を有することを特徴とする負極。

【請求項5】 上記負極活物質層は、上記繊維状炭素を0.2重量%以上、10重量%以下の範囲で含有することを特徴とする請求項4記載の負極。

【請求項6】 上記負極活物質層は、上記カーボンブラックを0.5重量%以上、10重量%以下の範囲で含有することを特徴とする請求項4記載の負極。

【請求項7】 上記1つ以上の非金属元素を含む、炭素以外の4B族化合物は、電気化学的にリチウムを400mAh/cm³以上ドーピング・脱ドーピング可能であることを特徴とする請求項4記載の負極。

【請求項8】 リチウム複合酸化物を含有する正極と、リチウムと合金を形成可能な金属又は当該金属の合金と、繊維状炭素又はカーボンブラックとを含有する負極活物質層を有する負極と、上記正極と上記負極との間に介在される非水電解質とを備えることを特徴とする非水電解質電池。

【請求項9】 上記負極活物質層は、上記繊維状炭素を0.2重量%以上、10重量%以下の範囲で含有することを特徴とする請求項8記載の非水電解質電池。

【請求項10】 上記負極活物質層は、上記カーボンブラックを0.5重量%以上、10重量%以下の範囲で含有することを特徴とする請求項8記載の非水電解質電池。

【請求項11】 リチウム複合酸化物を含有する正極と、1つ以上の非金属元素を含む、炭素以外の4B族化合物と繊維状炭素又はカーボンブラックとを含有する負極活物質層を有する負極と、上記正極と上記負極との間に介在される非水電解質とを備えることを特徴とする非水電解質電池。

【請求項12】 上記負極活物質層は、上記繊維状炭素を0.2重量%以上、10重量%以下の範囲で含有することを特徴とする請求項11記載の非水電解質電池。

【請求項13】 上記負極活物質層は、上記カーボンブラックを0.5重量%以上、10重量%以下の範囲で含有することを特徴とする請求項11記載の非水電解質電池。

池。

【請求項14】 上記1つ以上の非金属元素を含む、炭素以外の4B族化合物は、電気化学的にリチウムを400mAh/cm³以上ドーピング・脱ドーピング可能であることを特徴とする請求項11記載の非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、負極及びそれを用いた非水電解質電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、カメラ一体型ビデオテープレコーダ、携帯電話、ラップトップ型コンピュータ等のポータブル電子機器が多く登場し、その小型軽量化が図られている。そして、これら電子機器のポータブル電源として、電池、特に二次電池について、エネルギー密度を向上させるための研究開発が活発に進められている。中でも、リチウムイオン二次電池は、従来の水系電解液二次電池である鉛電池、ニッケルカドミウム電池と比較して大きなエネルギー密度が得られるため、期待が大きい。

【0003】リチウムイオン電池に使用される負極材料としては、難黒鉛化炭素や、黒鉛等の炭素質材料が、比較的高容量を示し良好なサイクル特性を発現することから広く用いられている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、近年の高容量化に伴い、負極材料の更なる高容量化が課題となっている。特開平8-315825号公報には、炭素化材料と作製条件とを選ぶことにより、炭素質材料負極で高容量を達成している。しかしながら、負極放電電位が対リチウム電位で0.8V～1.0Vであり、電池を構成した時の電池放電電圧が低くなり、電池エネルギー密度では大きな向上が見込めなかった。さらに、充放電曲線形状にヒステリシスが大きく、各充放電サイクルでのエネルギー効率が低いという欠点があった。

【0005】一方、高負荷容量としては、ある種のリチウム合金が電気化学的に可逆的に生成／分解することを応用した材料が広く研究されてきた。

【0006】Li-A合金を用いた高容量負極が広く研究され、US-Patent Number 4950566号には、Si合金を用いた高容量負極が提案されている。しかし、充放電に伴ってLi-A合金又はLi-Si合金は膨張収縮し、充放電サイクルを繰り返す毎に負極は微粉化し、サイクル特性が極めて劣る電池を与える。このサイクル特性を改良するため、材料中にリチウムのドーピング・脱ドーピングに伴う膨張収縮に関与しない元素を添加する等の方法が検討されてきた。例えば特開平6-325765号公報には、Li_xSiO_y (x≧0、2>y>0)、特開平7-230800号公報には、Li_xSi_{1-y}MyO_z (x≧0、1>y>0、0<z<2)や、特開平7-288130号公報には、Li-Ag-Te系合金が提

案されている。

【0007】しかしながら、これらの方法によっても合金の膨張収縮に由来する充放電サイクル劣化が大きく、高容量負荷の特長を活かしきれていないのが実情である。

【0008】1つ以上の非金属元素を含む、炭素以外の4B族化合物を用いた高容量負極が特開平11-102705号公報に報告されているが、上述の場合と同様に充放電サイクル劣化が大きいという問題があった。

【0009】本発明は、上述したような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、充放電サイクル劣化を抑制し、高容量、高寿命を実現する負極及びそれを用いた非水電解質電池を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の負極は、リチウムと合金を形成可能な金属又は当該金属の合金と、繊維状炭素又はカーボンブラックとを含有する極活物質層を有することを特徴とする。

【0011】上述したような本発明に係る負極では、負極活物質層に繊維状炭素又はカーボンブラックを含有させることで、負極中の導電パスが安定に形成されるとともに、リチウムのドーブ・脱ドーブに伴う負極の体積変化が抑えられる。

【0012】また、本発明の負極は、1つ以上の非金属元素を含む、炭素以外の4B族化合物と、繊維状炭素又はカーボンブラックとを含有する負極活物質層を有することを特徴とする。

【0013】上述したような本発明に係る負極では、負極活物質層に繊維状炭素又はカーボンブラックを含有させることで、負極中の導電パスが安定に形成されるとともに、リチウムのドーブ・脱ドーブに伴う負極の体積変化が抑えられる。

【0014】また、本発明の非水電解質電池は、リチウム複合酸化物を含有する正極と、リチウムと合金を形成可能な金属又は当該金属の合金と繊維状炭素又はカーボンブラックとを含有する負極活物質層を有する負極と、上記正極と上記負極との間に介在される非水電解質とを備えることを特徴とする。

【0015】上述したような本発明に係る非水電解質電池では、負極活物質層に繊維状炭素又はカーボンブラックを含有させることで、負極中の導電パスが安定に形成されるとともに、リチウムのドーブ・脱ドーブに伴う負極の体積変化が抑えられる。そして、このような負極を用いた本発明に係る非水電解質電池は、サイクル特性に優れたものとなる。

【0016】また、本発明の非水電解質電池は、リチウム複合酸化物を含有する正極と、1つ以上の非金属元素を含む、炭素以外の4B族化合物と繊維状炭素又はカーボンブラックとを含有する負極活物質層を有する負極と、上記正極と上記負極との間に介在される非水電解質

とを備えることを特徴とする。

【0017】上述したような本発明に係る非水電解質電池では、負極活物質層に繊維状炭素又はカーボンブラックを含有させることで、負極中の導電パスが安定に形成されるとともに、リチウムのドーブ・脱ドーブに伴う負極の体積変化が抑えられる。そして、このような負極を用いた本発明に係る非水電解質電池は、サイクル特性に優れたものとなる。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明する。

【0019】本発明を適用した非水電解液電池の一構成例を図1に示す。この非水電解液電池1は、負極2と、負極2を収容する負極缶3と、正極4と、正極4を収容する正極缶5と、正極4と負極2との間に配されたセパレータ6と、絶縁ガasket7とを備え、負極缶3及び正極缶5内に非水電解液が充填されてなる。

【0020】負極2は、負極集電体上に、上記負極活物質を含有する負極活物質層が形成されてなる。負極集電体としては、例えばニッケル箔等が用いられる。そして、本発明の非水電解液電池1では、後述するように、負極2に、繊維状炭素又はカーボンブラックを含有している。

【0021】負極活物質としては、リチウムと合金を形成可能な金属又は当該金属の合金化合物が挙げられる。ここで言う合金化合物とは、リチウムと合金を形成可能なある金属元素をMとしたとき、化学式 $M_xM'yLi_z$ (M' はLi元素及びM元素以外の1つ以上の金属元素である。また、xは0より大きい数値であり、y, zは0以上の数値である。)で表される化合物である。さらに、本発明では半導体元素であるB, Si, As等の元素も金属元素に含めることとする。

【0022】負極活物質として具体的には、Mg, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Cd, Ag, Zn, Hf, Zr, Yの各金属とそれらの合金化合物、すなわち、例えばLi-Al, Li-Al-M (Mは2A族、3B族、4B族遷移金属元素のうち1つ以上からなる。)、AlSb、CuMgSb等が挙げられる。

【0023】上述したような元素の中でも、3B族典型元素の他、SiやSn等の元素又はその合金を用いるのが好ましい。その中でもSi又はSi合金が特に好適である。Si又はSi合金として具体的には、 M_xSi 、 M_xSn (MはSi又はSnを除く1つ以上の金属元素)で表される化合物で、具体的にはSiB₄、SiB₆、Mg₂Si、Mg₂Sn、Ni₂Si、TiSi₂、MoSi₂、CoSi₂、NiSi₂、CaSi₂、CrSi₂、Cu₅Si、FeSi₂、MnSi₂、NbSi₂、TaSi₂、VSi₂、WSi₂、ZnSi₂等が挙げられる。

【0024】さらに、本発明の非水電解液電池1では、1つ以上の非金属元素を含む、炭素以外の4B族元素も負極活物質として利用できる。本材料中には1種以上の4B族炭素が含まれていてもよい。またリチウムを含む4B族以外の金属元素が含まれていても良い。例示するならば、 SiC 、 Si_3N_4 、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{Ge}_2\text{N}_2\text{O}$ 、 SiO_x （式中、 $0 < x \leq 2$ である。）、 SnO_x （式中、 $0 < x \leq 2$ である。）、 LiSiO 、 LiSnO 等が挙げられる。

【0025】上記の1つ以上の非金属元素を含む、炭素以外の4B族元素は、リチウムを電気化学的にドーブ・脱ドーブする能力を有する必要がある。好ましくは $400\text{mAh}/\text{cm}^3$ 以上、更に好ましくは $500\text{mAh}/\text{cm}^3$ 以上の充放電容量を有することが好ましい。この体積当たりの充放電容量を計算する際には、上記化合物の真比重値が用いられる。

【0026】上述したような負極活物質の作成方法は限定されないが、メカニカルアイロニング法、原料化合物を混合して不活性雰囲気下あるいは還元性雰囲気下で加熱処理する方法が採られる。

【0027】上記負極活物質へのリチウムのドーブは電池作成後に電池内で電気化学的に行われても良く、電池作成後あるいは電池作製前に、正極あるいは正極以外のリチウム源から供給され電気化学的にドーブされても構わない。あるいは材料合成の際にリチウム含有材料として合成され、電池作製時に負極に含有されても構わない。

【0028】上述したような負極活物質は、粉碎して用いてもよいし、粉碎しないで用いてもよい。

【0029】負極活物質を粉碎して用いる場合には、最大粒子径が負極活物質層の厚みを下回るように粉碎されればよく、粉碎の方法としては、限定されるものではないが、例えばボールミル粉碎、ジェットミル粉碎等が挙げられる。具体的に、粉碎後の負極活物質の平均粒子径（体積平均粒子径）は、好ましくは $50\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $20\mu\text{m}$ 以下である。

【0030】負極活物質が粉碎されずに用いられる場合には、負極活物質層は、化学気相成長法、スパッタ法、ホットプレス等により成形体として作製することができる。

【0031】負極活物質層に含有される結着剤としては、この種の非水電解液電池の負極活物質層の結着剤として通常用いられている公知の樹脂材料等を用いることができる。

【0032】そして、本発明の非水電解液電池1では、負極活物質層に、繊維状炭素又はカーボンブラックを含有している。

【0033】負極活物質層に、繊維状炭素又はカーボンブラックを含有させることで、負極中の導電パスを安定に形成するとともに、リチウムのドーブ脱ドーブに伴う

負極の体積変化を抑えることができる。その結果、この非水電解液電池1は、サイクル特性に優れたものとなる。

【0034】繊維状炭素には、繊維状に紡糸された高分子やピッチからなる前駆体を熱処理することで得られるものと、ベンゼン等の有機物蒸気を 1000°C 程度の温度となされた基板上に直接流し、鉄微粒子等を触媒として炭素結晶を成長させることで得られる気相成長炭素等がある。

【0035】熱処理によって繊維状炭素を得る場合において、高分子系の前駆体としては、例えばポリアクリロニトリル、レーヨン等が挙げられる。また、ポリアミド、リグニン、ポリビニルアルコール等も使用可能である。

【0036】また、ピッチとしては、コールタール、エチレンボトム油、原油等の高温熱分解で得られるタール類、アスファルトなどより蒸留（真空蒸留、常圧蒸留、スチーム蒸留）、熱重縮合、抽出、化学重縮合等の操作によって得られるものや、その他木材乾留時に生成するピッチ等もある。上記ピッチとなる出発原料としては、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラート、3, 5-ジメチルフェノール樹脂等が挙げられる。

【0037】これら石炭、ピッチは、炭素化の途中、最高 400°C 程度で液状として存在し、その温度で保持することで芳香環同士が縮合、多環化して積層配向した状態となり、その後 500°C 程度以上の温度になると固体の炭素前駆体すなわちセミコークスを形成する。このような過程を液相炭素化過程と呼び、易黒鉛化炭素の典型的な生成過程である。

【0038】その他、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセン等の縮合多環炭化水素化合物、その他誘導体（例えばこれらのカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミド等）、あるいは混合物、アセナフチレン、インドール、イソインドール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フタラジン、カルバゾール、アクリジン、フェナジン、フェナントリジン等の縮合複素環化合物、さらにはその誘導体も繊維状炭素の原料として使用可能である。

【0039】高分子系の前駆体、ピッチ系の前駆体ともに、不融化あるいは安定化という工程を経て、その後さらに高温中で熱処理されることで繊維状炭素となる。

【0040】なお、この不融化あるいは安定化の工程とは、高分子等が炭素化の際に溶融や熱分解を起こさないよう、繊維表面を酸、酸素、オゾン等を用いて酸化を行う工程である。この際、処理方法は前駆体の種類によって適宜選択できる。但し、処理温度は前駆体の融点以下を選択する必要がある。また、必要に応じて複数回処理を繰り返し、安定化が十分になされるようにしても良

い。

【0041】繊維状炭素を得るには、この不融化あるいは安定化が施された高分子系の前駆体あるいはピッチ系の前駆体を、窒素等の不活性ガス気流中、温度300℃～700℃で炭化した後、不活性ガス気流中、昇温速度毎分1℃～100℃、到達温度900℃～1500℃、到達温度での保持時間0～30時間程度の条件で仮焼きすることによって得られる。勿論、場合によっては炭化を省略しても良い。

【0042】一方、繊維状炭素を気相成長法によって得る場合において、出発原料として気体状となりうる有機物であればいずれでも良い。例えば、エチレン、プロパン等の常温で気体状で存在するもの、或いは熱分解温度以下の温度で加熱気化できる有機物が使用可能である。

【0043】気化した有機物は、直接高温の基板上に放出されることで繊維状炭素として結晶成長する。この際の温度は、400℃～1500℃程度が好ましく、出発原料である有機物の種類によって適宜選択される。

【0044】このとき、結晶成長を促進するために触媒を用いるようにしてもよい。触媒としては鉄やニッケル又はその混合物等を微粒子化したものが使用可能であり、その他、黒鉛化触媒と称される金属やその酸化物も触媒として機能する。これら触媒は、出発原料である有機物の種類によって適宜選択される。

【0045】繊維状炭素の外径や長さは調製条件によって適宜選択可能である。

【0046】例えば、高分子を原料にする場合には繊維状に成形する時の吹き出しノズル内径などや、吹き出し温度によって適当な繊維径や長さを得ることができる。また気相成長法による場合には基板や触媒など結晶成長の核となる部分の大きさを適宜選択することで最適な繊維径を得ることができる。また、原料となるエチレン、プロパン等の有機物の供給量を規定することにより繊維径や直線性は適宜選択できる。

【0047】なお、得られた繊維状炭素は、さらに不活性ガス気流中、昇温速度毎分1～100℃、到達温度2000℃以上、好ましくは2500℃以上、到達温度での保持時間0～30時間程度の条件で黒鉛化処理するようにしても良い。

【0048】また、得られた繊維状炭素は、電極の厚みや活物質の粒径等に合わせて粉碎しても良く、紡糸時に単繊維となったものも使用可能である。なお、粉碎は炭化、仮焼きの前後あるいは、黒鉛化前の昇温過程の間、いずれで行っても良い。

【0049】このような繊維状炭素を負極活物質層に含有させるには、負極活物質と、結着剤等を混合して負極合剤を調製する際に、当該負極合剤中に繊維状炭素を添加すればよい。

【0050】負極活物質層は、上述したような繊維状炭素を、当該負極活物質層の全体に対して0.2重量%以

上、10重量%以下の範囲で含有していることが好ましい。繊維状炭素の量が0.2重量%よりも少ないと、充電時に膨張した負極活物質が放電時に収縮する際に、導電性を十分に付与することができずサイクル特性を向上することができない。また、繊維状炭素の量が10重量%よりも多すぎると、その分負極活物質の量が少なくなり、放電容量が低下してしまう。

【0051】したがって、繊維状炭素の量を、負極活物質層の全体に対して0.2重量%以上、10重量%以下の範囲とすることで、高い放電容量を維持しつつも、充放電サイクル特性を向上することができる。

【0052】一方、負極活物質層に添加されるカーボンブラックは、特に限定されることなく種々のものが使用可能であるが、具体例を挙げるとすれば、サーマル法、アセチレン分解法、コンタクト法、ランプ・松煙法、ガスファーネス法、オイルファーネス法で作製したものが挙げられる。上記製法により生成されるカーボンブラックの具体例としては、例えばアセチレンブラック、ケッチェンブラック、サーマルブラック、ファーネスブラック等が挙げられる。

【0053】このようなカーボンブラックを負極活物質層に含有させるには、負極活物質と、結着剤等を混合して負極合剤を調製する際に、当該負極合剤中にカーボンブラックを添加すればよい。

【0054】負極活物質層は、上述したようなカーボンブラックを、当該負極活物質層の全体に対して0.5重量%以上、10重量%以下の範囲で含有していることが好ましい。カーボンブラックの量が0.5重量%よりも少ないと、負極活物質の膨張時に負極活物質とカーボンブラックとの接触状態が失われ、充電時に膨張した負極活物質が放電時に収縮する際に、導電性を十分に付与することができずサイクル特性を向上することができない。

【0055】また、カーボンブラックの量が10重量%よりも多すぎると、その分負極活物質の量が少なくなり、放電容量が低下してしまう。また、サイクル特性も却って低下してしまう。これは、カーボンブラックの量が多いため、負極活物質の膨張時にはカーボンブラックも追隨して導電性が確保されるが、負極活物質の収縮時にカーボンブラックが負極活物質の膨張前の段階まで収縮しにくいと考えられる。充放電を繰り返す初期の段階においては、負極活物質とカーボンブラックとの接触性は保たれているが、負極活物質が膨張収縮を繰り返すと負極活物質とカーボンブラックとの接触状態が悪化していき、負極活物質に導電性を付与するのが難しくなっていくためと考えられる。

【0056】したがって、カーボンブラックの量を、負極活物質層の全体に対して0.2重量%以上、10重量%以下の範囲とすることで、高い放電容量を維持しつつも、充放電時サイクル特性を向上することができる。

【0057】負極缶3は、負極2を收容するものであり、また、非水電解液電池1の外部負極となる。

【0058】正極4は、正極集電体上に、正極活物質を含有する正極活物質層が形成されてなる。正極集電体としては、例えばアルミニウム箔等が用いられる。

【0059】正極活物質は、目的とする電池の種類に応じて、金属酸化物、金属硫化物又は特定のポリマー等を用いることができる。

【0060】具体的に、正極活物質としては、 TiS_2 、 MoS_2 、 $NbSe_2$ 、 V_2O_5 等のリチウムを含有しない金属硫化物あるいは酸化物や、 Li_xMO_2 （式中、Mは一種以上の遷移金属を表し、 x は電池の充放電状態によって異なり、通常 $0.05 \leq x \leq 1.10$ である。）を主体とするリチウム複合酸化物等を使用することができる。

【0061】このリチウム複合酸化物を構成する遷移金属Mとしては、Co、Ni、Mn等が好ましい。このようなリチウム複合酸化物の具体例としては、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $Li_xNi_yCo_{1-y}O_2$ （式中、 x 、 y は電池の充放電状態によって異なり、通常 $0 < x < 1$ 、 $0.7 < y < 1.02$ である。）スピネル型構造を有するリチウムマンガン複合酸化物等を挙げることができる。これらリチウム複合酸化物は、高電圧を発生でき、エネルギー密度的に優れた正極活物質となる。正極には、これらの正極活物質の複数種を混合して使用しても良い。

【0062】また、以上のような正極活物質を使用して正極を形成するに際しては、公知の導電材や結着剤等を添加することができる。

【0063】正極缶5は、正極4を收容するものであり、また、非水電解液電池1の外部正極となる。

【0064】セパレータ6は、正極4と、負極2とを離間させるものであり、この種の非水電解液電池のセパレータとして通常用いられている公知の材料を用いることができ、例えばポリプロピレンなどの高分子フィルムが用いられる。また、リチウムイオン伝導度とエネルギー密度との関係から、セパレータの厚みはできるだけ薄いことが必要である。具体的には、セパレータの厚みは例えば $50 \mu m$ 以下が適当である。

【0065】絶縁ガスカート7は、負極缶3に組み込まれ一体化されている。この絶縁ガスカート7は、負極缶3及び正極缶5内に充填された非水電解液の漏出を防止するためのものである。

【0066】非水電解液としては、非プロトン性非水溶媒に電解質を溶解させた溶液が用いられる。

【0067】非水溶媒としては、この種の電池に用いられるものであればいずれも使用可能である。例示するならば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタ

ン、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン、4-メチルー1,3-ジオキサラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、アニソール、酢酸エステル、酪酸エステル、プロピオン酸エステル等が挙げられる。

【0068】また、電解質としては、この種の電池に用いられるものであればいずれも使用することができる。例示するならば、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiB(C_6H_5)_4$ 、 CH_3SO_3Li 、 CF_3SO_3Li 、 $LiCl$ 、 $LiBr$ 等が挙げられる。

【0069】以上のような構成を有する本発明の非水電解液電池1では、負極活物質層に、繊維状炭素又はカーボンブラックが含有されているので、負極中の導電パスが安定に形成されるとともに、リチウムのドーブ脱ドーブに伴う負極の体積変化が抑えられる。その結果、本発明の非水電解液電池1は、サイクル特性に優れたものとなる。

【0070】なお、上述した実施の形態では、非水電解液を用いた非水電解液電池を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、電解質塩を含有させた固体電解質、或いは有機高分子に非水溶媒と電解質塩を含浸させた固体電解質を用いた固体電解質電池や、マトリクス高分子に非水溶媒と電解質塩を含浸させたゲル状電解質を用いたゲル状電解質電池についても適用可能である。

【0071】固体電解質としては、リチウムイオン導電性を有する材料であれば無機固体電解質、高分子固体電解質いずれも用いることができる。無機固体電解質として、窒化リチウム、ヨウ化リチウムが挙げられる。高分子固体電解質は、電解質塩とそれを溶解する高分子化合物からなり、その高分子化合物としては、ポリ（エチレンオキシド）や同架橋体などのエーテル系高分子、ポリ（メタクリレート）等のエステル系高分子や、アクリレート系高分子などを単独で、あるいは分子中に共重合又は混合して用いることができる。

【0072】また、ゲル状電解質のマトリクス高分子としては、非水電解液を吸収してゲル化するものであれば種々の高分子を使用することができる。マトリクス高分子として具体的には、ポリ（ビニリデンフルオライド）やポリ（ビニリデンフルオライド-co-ヘキサフルオロプロピレン）などのフッ素系高分子、ポリ（エチレンオキシド）や同架橋体などのエーテル系高分子、また、ポリ（アクリロニトリル）等が挙げられる。特に酸化還元安定性から、フッ素系高分子を用いることが好ましい。電解質塩を含有させることによりイオン導電性を付与する。

【0073】また、上述した実施の形態では、二次電池を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、一次電池についても適用可能である。ま

た、本発明の電池は、円筒型、角型、コイン型、ボタン型等、その形状については特に限定されることはなく、また、薄型、大型等の種々の大きさにすることができる。

【0074】

【実施例】本発明の効果を確認すべく、上述したような構成の電池を作製し、その特性を評価した。

【0075】まず、以下に示す実施例1～実施例5及び比較例1では、負極中に繊維状炭素を添加した場合の効果について調べた。

【0076】〈実施例1〉まず、負極を以下のようにして作製した。

【0077】 Mg_2Si を粉砕して平均粒径 $15\mu m$ とした。この Mg_2Si 粉末を54.9重量部と、繊維状炭素として気相法炭素繊維（昭和電工株式会社製）を0.1重量部と、人造黒鉛を35重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを10重量部とを混合して負極合剤とし、さらにこれを n -メチルピロリドンに分散させてスラリー状とした。

【0078】次に、得られたスラリーを負極集電体となる銅箔の両面に均一に塗布し、乾燥後、ロールプレス機で圧縮成型し、直径 $15.5mm$ のペレット状に打ち抜いた。

【0079】つぎに、正極を以下のようにして作製した。

【0080】炭酸リチウムと炭酸コバルトとをモル比で0.5:1の割合で混合し、空气中 $900^{\circ}C$ で5時間焼成することにより、正極活性物質となる $LiCoO_2$ を得た。

【0081】次に、得られた $LiCoO_2$ を91重量部と、導電材としてグラファイトを6重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを3重量部とを混合して正極合剤を調製し、さらにこれを N -メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状とした。

【0082】次に、得られたスラリーを正極集電体となる厚さ $20\mu m$ のアルミニウム箔の両面に均一に塗布し、乾燥後、ロールプレス機で圧縮成型し、直径 $15.5mm$ のペレット状に打ち抜いた。

【0083】一方、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの等容量混合溶媒中に $LiPF_6$ を $1.0mol/l$ の濃度で溶解させて非水電解液を調製した。

【0084】そして、得られた負極を負極缶に収容し、正極を正極缶に収容し、負極と正極との間に、厚さ $25\mu m$ のポリプロピレン製多孔質膜からなるセパレータを

配した。負極缶及び正極缶内に非水電解液を注入し、絶縁ガスケットを介して負極缶と正極缶とをかしめて固定することにより、直径 $20mm$ 、高さ $2.5mm$ のコイン型非水電解液電池を完成した。

【0085】〈実施例2〉負極合剤を、 Mg_2Si 粉末を54.8重量部と、繊維状炭素として気相法炭素繊維（昭和電工株式会社製）を0.2重量部と、人造黒鉛を35重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを10重量部とを混合して調製したこと以外は、実施例1と同様にしてコイン型非水電解液電池を作製した。

【0086】〈実施例3〉負極合剤を、 Mg_2Si 粉末を45重量部と、繊維状炭素として気相法炭素繊維（昭和電工株式会社製）を10重量部と、人造黒鉛を35重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを10重量部とを混合して調製したこと以外は、実施例1と同様にしてコイン型非水電解液電池を作製した。

【0087】〈実施例4〉負極合剤を、 Mg_2Si 粉末を44重量部と、繊維状炭素として気相法炭素繊維（昭和電工株式会社製）を11重量部と、人造黒鉛を35重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを10重量部とを混合して調製したこと以外は、実施例1と同様にしてコイン型非水電解液電池を作製した。

【0088】〈実施例5〉負極活性物質として、 Mg_2Si の代わりに Si_2N_2O を用いたこと以外は、実施例2と同様にしてコイン型非水電解液電池を作製した。

【0089】〈比較例1〉負極合剤中に繊維状炭素を添加せず、 Mg_2Si 粉末を55重量部と、人造黒鉛を35重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを10重量部とを混合して調製したこと以外は、実施例1と同様にしてコイン型非水電解液電池を作製した。

【0090】以上のようにして得られた各電池に対して、サイクル特性を評価した。

【0091】まず、各電池に対して、 $20^{\circ}C$ 、 $1mA$ の定電流定電圧放電を上限 $4.2V$ まで行い、次に $1mA$ の定電流放電を終止電圧 $2.5V$ まで行った。以上の工程を1サイクルとし、これを100サイクル繰り返した。そして、1サイクル目の放電容量を100とした場合の100サイクル目の放電容量維持率(%)を求めた。

【0092】実施例1～実施例5及び比較例1の電池についての放電容量維持率の測定結果を表1に示す。

【0093】

【表1】

	繊維状炭素の添加量 (重量%)	1サイクル目の 放電容量 (mAh)	100サイクル目の 容量維持率 (%)
実施例 1	0.1	9.6	83.7
実施例 2	0.2	12.5	93.7
実施例 3	10	11.1	94.0
実施例 4	11	9.3	94.0
実施例 5	0.2 (Si ₂ N ₂ O)	12.4	91.5
比較例 6	0	6.0	70.0

【0094】表1から明らかなように、負極活物質層中に繊維状炭素を添加した実施例1～実施例4の電池では、繊維状炭素を添加しなかった比較例1の電池に比べていずれも放電容量及び100サイクル後の放電容量維持率が向上していることがわかる。

【0095】しかし、繊維状炭素の添加量が0.1重量%である実施例1の電池では、特性を満足する放電容量維持率が得られているとは言えない。これは、繊維状炭素の添加量が少なく、充電時に膨張した負極活物質が放電時に収縮する際に、導電性を十分に付与することができないためと考えられる。また、繊維状炭素の添加量が11重量%である実施例5の電池では、放電容量維持率は高いものの、初回放電容量が低下してしまっている。これは、繊維状炭素の添加量が多すぎると、その分負極活物質の量が少なくなり、放電容量が低下してしまうためと考えられる。

【0096】一方、繊維状炭素の添加量を負極活物質層の全体に対して0.2重量%とした実施例2の電池、繊維状炭素の添加量を負極活物質層の全体に対して10重量%とした実施例3の電池では、初回放電容量及び100サイクル後の放電容量維持率の両方を満足することができている。

【0097】したがって、繊維状炭素の量を、負極活物質層の全体に対して0.2重量%以上、10重量%以下の範囲とすることで、高い放電容量を維持しつつも、充放電サイクル特性を向上することができる。

【0098】また、実施例5の結果から、Mg₂Siの代わりにSi₂N₂Oを負極活物質として用いた電池についても、本発明の効果が得られることがわかる。

【0099】つぎに、以下に示す実施例6～実施例12及び比較例2では、負極中にカーボンブラックを添加した場合の効果について調べた。

【0100】〈実施例6〉まず、負極を以下のようにして作製した。

【0101】Mg₂Siを粉砕して平均粒径15μmとした。このMg₂Si粉末を54.6重量部と、アセチレンブラックを0.4重量部と、人造黒鉛を35重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを10重量部とを混合して負極合剤とし、さらにこれをn-メチルピロリドンに分散させてスラリー状とした。

【0102】次に、得られたスラリーを負極集電体とな

る銅箔の両面に均一に塗布し、乾燥後、ロールプレス機で圧縮成型し、直径15.5mmのペレット状に打ち抜いた。

【0103】つぎに、正極を以下のようにして作製した。

【0104】炭酸リチウムと炭酸コバルトとをモル比で0.5:1の割合で混合し、空气中900℃で5時間焼成することにより、正極活物質となるLiCoO₂を得た。

【0105】次に、得られたLiCoO₂を91重量部と、導電材としてグラファイトを6重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを3重量部とを混合して正極合剤を調製し、さらにこれをN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状とした。

【0106】次に、得られたスラリーを正極集電体となる厚さ20μmのアルミニウム箔の両面に均一に塗布し、乾燥後、ロールプレス機で圧縮成型し、直径15.5mmのペレット状に打ち抜いた。

【0107】一方、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの等容量混合溶媒中にLiPF₆を1.0mol/lの濃度で溶解させて非水電解液を調製した。

【0108】そして、得られた負極を負極缶に収容し、正極を正極缶に収容し、負極と正極との間に、厚さ25μmのポリプロピレン製多孔質膜からなるセパレータを配した。負極缶及び正極缶内に非水電解液を注入し、絶縁ガasketを介して負極缶と正極缶とをかしめて固定することにより、直径20mm、高さ2.5mmのコイン型非水電解液電池を完成した。

【0109】〈実施例7〉負極合剤を、Mg₂Si粉末を54.5重量部と、アセチレンブラックを0.5重量部と、人造黒鉛を35重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを10重量部とを混合して調製したこと以外は、実施例6と同様にしてコイン型非水電解液電池を作製した。

【0110】〈実施例8〉負極合剤を、Mg₂Si粉末を54重量部と、アセチレンブラックを1重量部と、人造黒鉛を35重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを10重量部とを混合して調製したこと以外は、実施例6と同様にしてコイン型非水電解液電池を作製した。

【0111】〈実施例9〉負極合剤を、Mg₂Si粉末

を47重量部と、アセチレンブラックを8重量部と、人造黒鉛を35重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを10重量部とを混合して調製したこと以外は、実施例6と同様にしてコイン型非水電解液電池を作製した。

【0112】〈実施例10〉負極合剤を、 Mg_2Si 粉末を45重量部と、アセチレンブラックを10重量部と、人造黒鉛を35重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを10重量部とを混合して調製したこと以外は、実施例6と同様にしてコイン型非水電解液電池を作製した。

【0113】〈実施例11〉負極合剤を、 Mg_2Si 粉末を44重量部と、アセチレンブラックを11重量部と、人造黒鉛を35重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを10重量部とを混合して調製したこと以外は、実施例6と同様にしてコイン型非水電解液電池を作

製した。

【0114】〈実施例12〉負極活物質として、 Mg_2Si の代わりに Si_2N_2O を用いたこと以外は、実施例7と同様にしてコイン型非水電解液電池を作製した。

【0115】〈比較例2〉負極合剤中にアセチレンブラックを添加せず、 Mg_2Si 粉末を55重量部と、人造黒鉛を35重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを10重量部とを混合して調製したこと以外は、実施例6と同様にしてコイン型非水電解液電池を作製した。

【0116】以上のようにして得られた各電池に対して、上述した方法と同様の方法によりサイクル特性を評価した。

【0117】実施例6～実施例12及び比較例2の電池についての放電容量維持率の測定結果を表2に示す。

【0118】

【表2】

	カーボンブラックの添加量 (重量%)	1サイクル目の 放電容量 (mAh)	100サイクル目の 容量維持率 (%)
実施例6	0.4	7.4	85.5
実施例7	0.5	11.5	90.2
実施例8	1	13.9	93.4
実施例9	8	12.5	93.7
実施例10	10	12.0	90.4
実施例11	11	10.8	86.0
実施例12	0.5 (Si_2N_2O)	11	92.7
比較例2	0	6.0	70.0

【0119】表2から明らかなように、負極活物質層中にカーボンブラックを添加した実施例6～実施例11の電池では、カーボンブラックを添加しなかった比較例1の電池に比べていずれも放電容量及び100サイクル後の放電容量維持率が向上していることがわかる。

【0120】しかし、カーボンブラックの添加量が0.4重量%である実施例6の電池では、特性を満足する放電容量維持率が得られているとは言えない。これは、カーボンブラックの量が少ないと、負極活物質の膨張時に負極活物質とカーボンブラックとの接触状態が失われ、充電時に膨張した負極活物質が放電時に収縮する際に、導電性を十分に付与することができないためと考えられる。

【0121】また、カーボンブラックの添加量が11重量%である実施例11の電池では、放電容量維持率、初回放電容量がともに低下してしまっている。これは、カーボンブラックの量が多いため、負極活物質の膨張時にはカーボンブラックも追従して導電性が確保されるが、負極活物質の収縮時にカーボンブラックが負極活物質の膨張前の段階まで収縮しにくいためと考えられる。すなわち、充放電を繰り返す初期の段階においては、負極活物質とカーボンブラックとの接触性は保たれているが、負極活物質が膨張収縮を繰り返すと負極活物質とカーボ

ンブラックとの接触状態が悪化していき、負極活物質に導電性を付与するのが難しくなっていくためと考えられる。

【0122】一方、カーボンブラックの添加量を負極活物質層の全体に対して0.5重量%以上、10重量%以下の範囲とした実施例7～実施例10の電池では、初回放電容量及び100サイクル後の放電容量維持率の両方を満足することができている。

【0123】したがって、カーボンブラックの量を、負極活物質層の全体に対して0.5重量%以上、10重量%以下の範囲とすることで、高い放電容量を維持しつつも、充放電サイクル特性を向上することができる。

【0124】また、実施例12の結果から、 Mg_2Si の代わりに Si_2N_2O を負極活物質として用いた電池についても、本発明の効果が得られることがわかる。

【0125】

【発明の効果】本発明では、負極活物質層に、繊維状炭素又はカーボンブラックを含有させることで、負極中の導電パスを安定に形成するとともに、リチウムのドーパントドーパに伴う負極の体積変化を抑えた負極を実現することができる。

【0126】そして、本発明では、上記のような負極を用いることで、サイクル特性に優れた非水電解質電池を

実現することができる。

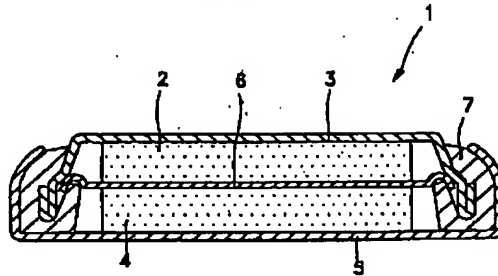
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る非水電解質電池の一構成例を示す断面図である。

【符号の説明】

1 非水電解液電池、 2 負極、 3 負極缶、 4 正極、 5 正極缶、 6 セパレータ、 7 絶縁ガスケット

【図1】



フロントページの続き

(72) 発明者 小丸 篤雄
福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地
の1 株式会社ソニー・エナジー・テック
内

Fターム(参考) 5H003 AA04 BB02 BB04 BB05 BB15
BC02 BD04
5H014 AA02 EE05 EE07 HH01 HH04
5H029 AJ05 AK02 AK03 AK05 AL01
AL02 AL03 AL11 AM00 AM02
AM03 AM04 AM05 AM07 AM12
AM16 DJ08 DJ15 EJ04 HJ01
HJ19

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☒ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.